

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/091055 A1(51) 国際特許分類: G02C 7/10, B32B 9/00,
27/18, G02B 1/10, 5/23, G02C 7/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006002

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 23 日 (23.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-087380 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004) JP
特願2004-088377 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会
社 トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP];
〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 Yamaguchi
(JP).

(72) 発明者; および

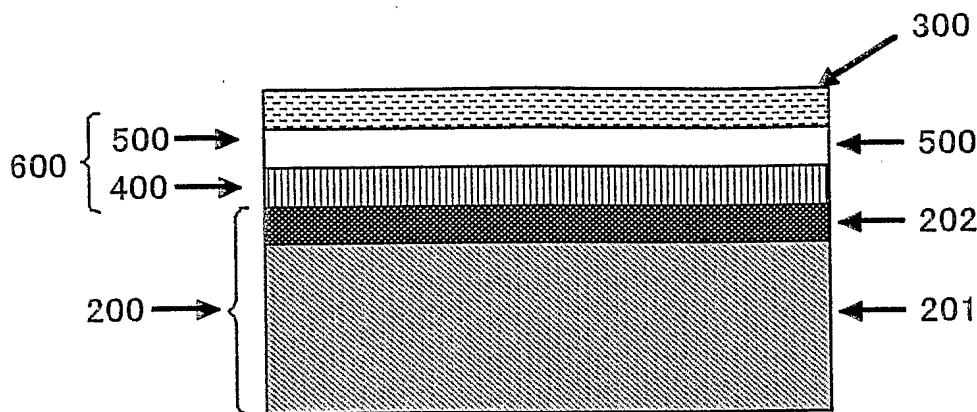
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 和泉 忍 (IZUMI,

Shinobu) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番
1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 百田 潤二
(MOMODA, Junji) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市
御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
名郷 洋信 (NAGOH, Hironobu) [JP/JP]; 〒7458648 山
口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内
Yamaguchi (JP). 桑嶋 伸昌 (KUWASHIMA, Nobumasa)
[JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株
式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP).(74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒
1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 2 1 号 日本
酒造会館 Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCROMIC OPTICAL ARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: フォトクロミック性光学物品及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a photochromic optical article comprising an optical substrate, whose surface is provided with a photochromic layer wherein a photochromic compound is dispersed in a resin, and a metal oxide thin film formed on the photochromic layer. This photochromic optical article is characterized in that an indenonaphthopyran compound is used as the photochromic compound, the photochromic layer has a thickness of 30-50 μ m, and the metal oxide thin film has a thickness of 0.01-10 μ m. Such a photochromic optical article has excellent photochromic characteristics while being effectively prevented from deterioration of photochromic properties due to oxidation degradation, and thus is particularly excellent in photochromic durability.(57) 要約: 本発明のフォトクロミック性光学物品は、表面にフォトクロミック化合物が樹脂中に分散されたフォトクロミック層が形成されている光学基板と、該フォトクロミック層上に形成された金属酸化物薄膜とからなり、前記フォトクロミック化合物としてインデノナフトピラン化合物が使用され、且つ前記フォトクロミック層は、30～50 μ mの厚みを有しているとともに、前記金属酸化物薄膜は、0.01～10 μ mの厚みを有していることを特徴とする。このフォトクロミック性光学物品は、優れたフォトクロミック特性を有しているとともに、酸化劣化によるフォトクロミック性の低下が有効に抑制されており、フォトクロミック耐久性が特に優れている。

WO 2005/091055 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

フォトクロミック性光学物品及びその製造方法

<技術分野>

本発明は、耐久性が優れたフォトクロミックプラスチックレンズ等のフォトクロミック性光学物品及びその製造方法に関する。

<背景技術>

フォトクロミック眼鏡とは、太陽光のような紫外線を含む光が照射される屋外ではレンズが速やかに着色してサングラスとして機能し、そのような光の照射がない屋内においては退色して透明な通常的眼鏡として機能する眼鏡であり、特にフォトクロミックプラスチックレンズを用いたものは近年その需要が増大している。

フォトクロミック性を有するプラスチックレンズの製法としては、大別して、次の３つの方法が知られている。（尚、以下の説明においては、フォトクロミック性を有していない通常のレンズを、単にレンズ基材と呼ぶ。）

(i)モノマーにフォトクロミック化合物を溶解させそれを重合させることにより直接フォトクロミックレンズを得る方法（練り混み法）；

(ii)フォトクロミック化合物を含む組成物中にレンズ基材を含浸させることにより、その表面にフォトクロミック層を形成する方法（含浸法）；

(iii)フォトクロミック化合物が分散されている組成物（フォトクロミックコーティング剤）をレンズ基材の表面にコーティングすることにより、その表面にフォトクロミック層を形成する方法（コーティング法）；

上記の方法の中で、練り込み法は、良好なフォトクロミック性を発現させるためには特殊なモノマー組成物を使用する必要があるという制約がある。また、含浸法においてはレンズ基材としてフォトクロミック化合物を拡散し易い柔らかい基材を用いる必要がある。これに対して、コーティング法は、原理的にはどのようなレンズ基材に対してもフォトクロミック性を付与できるという利点を有して

おり、最近、特に注目されている。

コーティング法においては、レンズ基材にフォトクロミック層を強固に密着させることが大きな技術課題であったが、レンズ基材に対して高い密着性を有するフォトクロミック層を形成し得るコーティング剤も開発され、その実用化が現実のものとなりつつある。例えば、特許文献1には、このようなフォトクロミックコーティング剤として、「シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体を含有するラジカル重合性単量体、アミン化合物およびフォトクロミック化合物を夫々特定量含有してなる硬化性組成物」が提案されている。

このように、コーティング法はフォトクロミックレンズの製法として非常に優れた方法であるといえるが、このようなコーティング法によりフォトクロミック層が形成されたレンズでは、長期間使用するとフォトクロミック層中のフォトクロミック化合物が劣化して発色濃度が低下したり黄変して未発色の状態（紫外線未照射の状態）でもレンズが黄色に着色したりするという問題があり、特にフォトクロミック化合物として、フォトクロミック性の良好なインデノナフトピラン化合物を用いた場合には、その劣化が顕著である。また、このような問題は、含浸法によりフォトクロミック層が形成されているレンズでも同様に生じていた。このフォトクロミック化合物の劣化の主原因は、フォトクロミック化合物が、大気中の酸素に触れて酸化劣化することにある。

このようなフォトクロミック層中のフォトクロミック化合物の酸化劣化を防止する方法として、特許文献2には、 $20\mu\text{m}$ 程度の厚みのフォトクロミック層の表面に、金属酸化物粒子または金属微粒子よりなる薄膜を形成させることが提案されている。

特許文献1： 国際公開第03/011967号パンフレット

特許文献2： 特開平6-192651号公報

<発明の開示>

しかしながら、この特許文献2で提案されているような薄膜では、ある程度は酸化劣化を抑制し、フォトクロミック層の特性低下を防止することができるので

あるが、その効果は未だ十分ではなく、実用性の面からフォトクロミック耐久性をさらに向上することが求められている。特に、近年開発されたインデノナフトピラン化合物のようにフォトクロミック性の良好な化合物を用いた場合には、特許文献2のように、単に金属酸化物等の薄膜を設けただけでは、フォトクロミック特性の低下を有効に抑制することができず、その優れたフォトクロミック性を長期間にわたって維持することが困難となっていた。

従って本発明の目的は、プラスチックレンズ等の光学基板の表面に、フォトクロミック化合物としてインデノナフトピラン化合物を含むフォトクロミック層が形成されており、酸化劣化によるフォトクロミック層の特性低下が高度に抑制され、フォトクロミック性の耐久性に極めて優れたフォトクロミック性光学物品及びその製造方法を提供することにある。

本発明によれば、少なくとも一方の表面にフォトクロミック化合物が樹脂中に分散されたフォトクロミック層が形成されている光学基板と、該フォトクロミック層上に形成された金属酸化物薄膜とからなるフォトクロミック性光学物品において、

前記フォトクロミック化合物としてインデノナフトピラン化合物が使用され、且つ前記フォトクロミック層は、 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みを有しているとともに、

前記金属酸化物薄膜は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚みを有しており、且つ単層または3層以下の積層構造を有していることを特徴とするフォトクロミック性光学物品が提供される。

本発明によれば、また、少なくとも一方の表面に、インデノナフトピラン化合物が樹脂中に分散され且つ $30 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みを有するフォトクロミック層が形成された光学基板を用意し、

前記フォトクロミック層上に、ポリシラザンを含む塗布液またはポリシラザンを塗布してポリシラザン薄層を形成し、

前記薄層を形成しているポリシラザンを酸化珪素に転化させることにより、厚みが $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の酸化珪素薄膜を形成することを特徴とする前記フォトクロミック性光学物品の製造方法が提供される。

本発明は、インデノナフトピラン化合物が分散された樹脂により形成されたフォトリソミック層は、酸化劣化によるフォトリソミック性の低下の度合いが、該フォトリソミック層の厚みに大きく依存するという他のフォトリソミック化合物を用いた場合には見られない性質を有しているという新規知見に基づいてなされたものであり、その厚みを30～50 μm と比較的厚くし、このような厚みのあるフォトリソミック層上に金属酸化物薄膜を設けることにより、酸化劣化によるフォトリソミック層の特性低下を有効に抑制し、インデノナフトピラン化合物の優れたフォトリソミック性を長期間にわたって持続させることに成功したものである。このようにインデノナフトピラン化合物を用いた場合にのみ、フォトリソミック層の厚みを比較的厚くすることによってフォトリソミック層の特性低下が抑制されることはまったく予想外であるが、その理由を、本発明者等は次のように推定している。

即ち、インデノナフトピラン化合物が分散されているフォトリソミック層が薄い場合には、金属酸化物薄膜を設けているにもかかわらず、該フォトリソミック層を透過する酸素を完全に遮断することはできず、僅かな量ではあるが、酸素が該フォトリソミック層内の全体に拡散し、該層内の全体にわたってインデノナフトピラン化合物が酸化劣化し、フォトリソミック性が低下する（即ち、フォトリソミック耐久性が低い）。例えば、後述する比較例4に示されているように、フォトリソミック層の厚みが20 μm 程度のときには、フォトリソミック耐久性がかなり低い。このようなフォトリソミック性の低下は、他のフォトリソミック化合物を用いた場合も同様である（比較例3）。

しかるに、インデノナフトピラン化合物が分散されているフォトリソミック層の厚みが30～50 μm となると、実施例1等にも示されているように、フォトリソミック性の低下が著しく抑制されており、フォトリソミック耐久性の内特に黄変抑制効果が、著しく向上していることが判る。ところが、他のフォトリソミック化合物が分散されているフォトリソミック層では、その厚みが40 μm の場合にも、フォトリソミック耐久性の向上は十分でなく、その黄変抑制効果も低い（比較例2）。この事実から考えると、インデノナフトピラン化合物を用いた場合には、この化合物が他のフォトリソミック化合物に比して耐酸化性（酸化劣化に対する

耐久性)に優れており、このため、フोटクロミック層の厚みを厚くすることにより、金属酸化物薄層を透過した僅かな量の酸素は、フोटクロミック層の上部領域(金属酸化物薄膜側)で遮断され、その内部までの拡散が抑制されるものと考えられる。即ち、劣化が上部領域で止まり、フोटクロミック層の内部或いは下方領域(基板側)までは劣化が進行しないのである。他のフोटクロミック化合物では、耐酸化性が低く且つ光のみで劣化する機構が大きいと考えられるため、フोटクロミック層の厚みを厚くしたとしてもフोटクロミック層全体にわたって劣化が進行してしまい、この結果、フोटクロミック耐久性の向上がみられないものと考えられる。

このように、本発明のフोटクロミック性光学物品では、酸化劣化によるフोटクロミック層の特性低下が有効に抑制されているため、フोटクロミック性の耐久性が著しく優れており、長期間使用しても、インデノナフトピラン化合物が未発色の状態で黄色に着色することがなく、また該化合物の発色状態における色の濃度が低下しないという特徴を有する。

また、本発明において、フोटクロミック層上に設ける金属酸化物の薄層は、例えば単層或いは3層以下であり、反射防止膜のような多層構造ではないため、コスト面のメリットが大きく、汎用レンズとしても十分使えるものである。

さらに、本発明の製造方法によれば、コーティングによりフोटクロミック層上に形成されたポリシラザン薄膜中のポリシラザンを酸化珪素に転化するという極めて簡単な手段により、フोटクロミック層上に金属酸化物(酸化珪素)の薄膜を形成することができ、蒸着等の手段を採用する場合のように格別の設備を必要とせず、工業的価値が大きい。

<図面の簡単な説明>

図1は、本発明のフोटクロミック性光学物品の断面構造の一例を示す図である。

<発明を実施するための最良の形態>

図1を参照して、本発明のフोटクロミック性光学物品は、全体として200

で示すフォトリソミック基板を有しており、このフォトリソミック基板200は、光学基板201の表面にフォトリソミック層202が形成されて構造を有している。また、このフォトリソミック層202上には、金属酸化物薄膜300が緩衝層600を介して設けられている。勿論、緩衝層600は必要により形成されるものであり、金属酸化物薄膜300を、フォトリソミック層202上に直接形成することもできる。また、緩衝層600は、図1の例では、プライマー層400と無機微粒子分散層500とから形成されているが、後述するように、プライマー層400のみを緩衝層600として使用することもできるし、無機微粒子分散層500のみを緩衝層600として使用することもでき、さらには、無機微粒子分散層500の上にもプライマー層400を設けることもできる。

尚、金属酸化物薄膜300は、後述するように、単層または3層以下の積層構造を有しているものであるが、かかる薄膜300は、所謂反射防止膜とは明確に異なっている。即ち、フォトリソミック層の表面に金属酸化物薄膜を形成する技術としては、高級グレードのレンズにおいて、レンズの表面反射率を低減し、ちらつきを抑え見やすくするために行なわれる反射防止処理がある。この反射防止処理により形成される反射防止膜は、屈折率の異なる金属酸化物からなる薄層を所定の順序で5層～7層積層した多層構造を有するものであるが、本発明における金属酸化物薄膜は、積層構造を有する場合であっても3層以下であり、表面反射率を低減させる反射防止機能を実質的に有していない。

〔光学基板201〕

光学基板201は、透明な板状体であり、表裏1対の主表面を有しており、該板状体は湾曲していてもよく、その厚さも必ずしも一定である必要はない。例えば、本発明のフォトリソミック性光学物品をフォトリソミックレンズとして使用する場合には、この光学基板201は、レンズ形状を有するものとなる。尚、この光学基板201自体はフォトリソミック性を有していない。

また、透明な板状体の光学基板201は、透明性と適度な強度を確保できる限り、任意の材料、例えばプラスチックや、各種無機材料から形成されていてよい。このようなプラスチックとしては、各種の熱硬化性又は熱可塑性プラスチック樹

脂、例えば、(メタ)アクリル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ジエチレングリコールビスアリルカーボネート単量体又はジアリルフタレート単量体を硬化したアリル系樹脂；ポリイソシアネート単量体及びポリチオール単量体を硬化させたチオウレタン系樹脂；ウレタン系樹脂；チオエポキシ系樹脂；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン等のオレフィン樹脂；エポキシ樹脂；ポリ塩化ビニル等のビニル系樹脂を例示することができる。また、無機材料としては、無機ガラス、石英ガラス、透光性セラミック等を例示することができる。

さらに光学基板 201 は、フォトクロミック層 202 との密着性を向上させるために、プライマー処理やプラズマ処理或いはコロナ放電処理等の表面処理が施されたものであってもよい。このような表面処理としては、例えば、塩基性水溶液又は酸性水溶液への含浸による化学的処理、研磨剤を用いた研磨処理、大気圧プラズマおよび低圧プラズマ等を用いたプラズマ処理等を挙げることができる。このような表面処理は、特にフォトクロミック層 202 をコーティング法により形成する場合に特に有用である。

[フォトクロミック層 202]

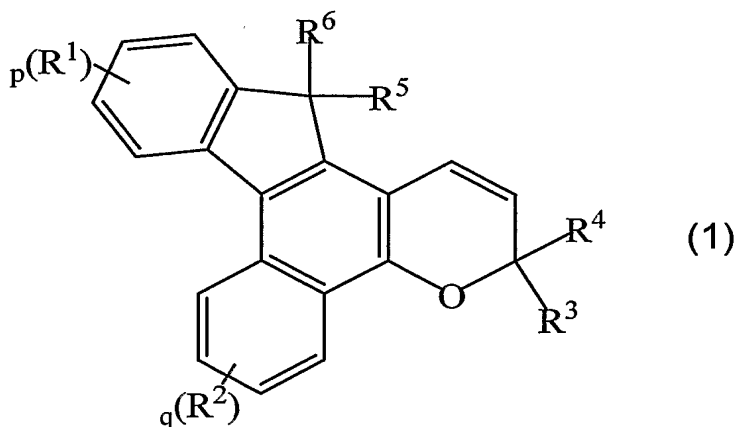
光学基板 201 の表面に形成されているフォトクロミック層 202 は、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される。このフォトクロミック層 202 の存在により、所定のフォトクロミック反応による色の可逆変化を有するものである。図 1 の例では、光学基板 201 の一方の面にのみフォトクロミック層 202 が形成されているが、用途に応じて、所定形状の光学基板 201 の全表面に形成されていてもよいし、一方の表面の全面に形成されていてもよいし、或いは一方の表面に部分的に形成されていてもよい。

本発明においては、フォトクロミック層 202 中に分散されているフォトクロミック化合物として、インデノナフトピラン化合物を使用することが極めて重要である。この化合物は、クロメン化合物の一種であり、発色、退色速度等のフォトクロミック特性に特に優れるフォトクロミック化合物として近年開発されたものである。また、該化合物は、酸化劣化に対する耐久性にも優れており、このよ

うなインデノナフトピラン化合物を用いてフォトクロミック層 202 を形成することにより、フォトクロミック耐久性を格段に向上させることが可能となる。

また、本発明においては、フォトクロミック層 202 の厚みを 30 ~ 50 μm 、特に 30 ~ 40 μm の範囲に設定することも極めて重要である。先に述べたように、上記のインデノナフトピラン化合物が分散されたフォトクロミック層 202 の厚みを上記範囲に設定することにより、該化合物の酸化劣化に対する耐久性が十分に発揮され、後述する金属酸化物薄膜 300 の酸素遮断機能と相俟って、フォトクロミック耐久性を著しい向上がもたらされるのである。例えば、インデノナフトピラン化合物以外のフォトクロミック化合物を用いた場合には、酸化劣化によるフォトクロミック特性の低下が大きく、フォトクロミック耐久性の向上は得られず、インデノナフトピラン化合物を用いたとしても、フォトクロミック層の厚みが 30 μm よりも薄い場合には、金属酸化物薄膜 300 を透過するわずかな量の酸素による劣化の影響が無視できなくなり、やはりフォトクロミック耐久性の向上はもたらされない。また、フォトクロミック層の厚みが 50 μm より厚くなると、経済的でない他、フォトクロミックの耐久性向上効果も低下してしまう。おそらく、クラック等の欠陥が発生しやすくなり、金属酸化物薄膜 300 を透過するわずかな量の酸素が、物理的要因によりフォトクロミック層 202 の全体にわたって拡散してしまうためではないかと思われる。

本発明で用いられる上述したインデノナフトピラン化合物としては、下記式 (1) で示されるものが特に好適に用いられる。

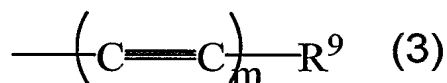
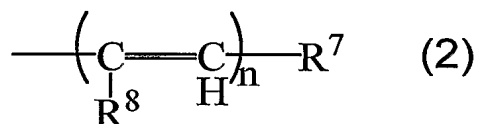


前記式（１）において、

p 及び q は、0～3の整数であり；

R¹ および R² は、それぞれ、水酸基、アルキル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子が上記インデノナフト環に結合している置換もしくは非置換の複素環基、又は前記複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり；

R³ および R⁴ は、それぞれ、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、アルキル基、下記式（２）または（３）：



で示される基であるか、或いは R³ と R⁴ とが一緒になって、脂肪族炭化水素環基もしくは芳香族炭化水素環基を構成していてもよく；

R⁵ 及び R⁶ は、それぞれ、水素原子、水酸基、アルキル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基であるか、或いは R⁵ と R⁶ が一緒になって、置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素環基、またはヘテロ原子を環中に１又は２個含む置換もしくは非置換のヘテロ環基を形成しても良く、該脂肪族炭化水素環基又はヘテロ環基は、置換若しくは非置換のアリール基又は置換若しくは非置換ヘテロアリールが縮合してもよく；

前記式（２）及び（３）において、

R^7 は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、；

R^8 は、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり；

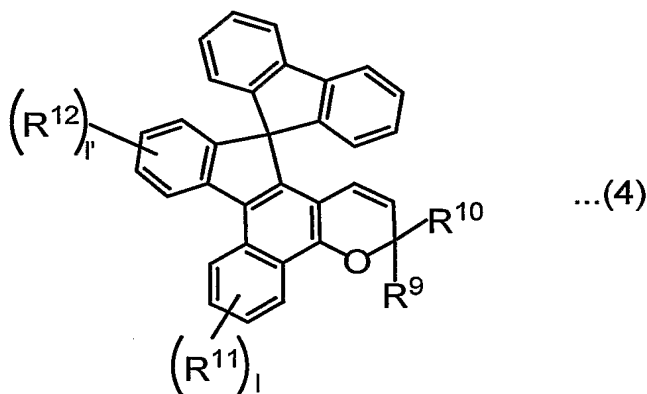
n は１～３の整数であり；

R^9 は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり；

m は１～３の整数である。

本発明において、上記式（１）で示されるインデノナフトピラン化合物は、１種単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせることもできる。また、これらのインデノナフトピラン化合物のなかでも、発色濃度、退色速度等のフォトクロミック特性および耐久性の点から、次の式（４）～（７）で示されるインデノナフトピランＡ～Ｄが好ましい。

インデノナフトピランＡ：



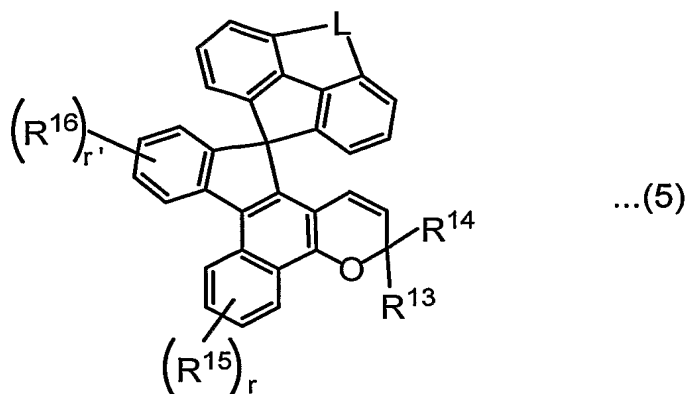
式（４）において、

R^9 、 R^{10} は、それぞれ、前記式（１）における R^3 および R^4 と同義であり、

R^{11} 、 R^{12} は、前記式（１）における R^1 と同義であり、

l および l' はそれぞれ０～２の整数である。

インデノナフトピランB:



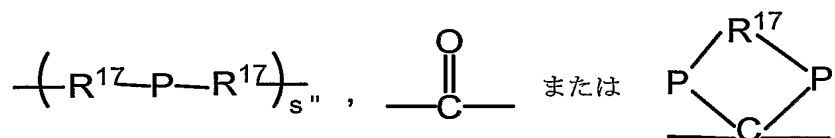
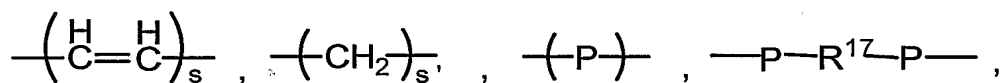
式(5)において、

r および r' は、各々、0～2の整数であり、

R^{13} 、 R^{14} は、前記式(1)における R^3 および R^4 と同義であり、

R^{15} 、 R^{16} は、前記式(1)における R^1 と同義であり、

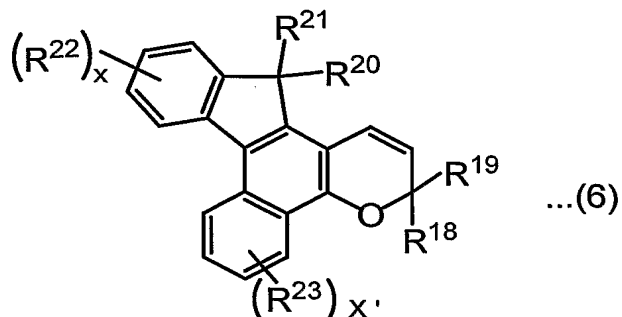
Lは下記式、



(上記式中、Pは、酸素原子または硫黄原子であり、 R^{17} は、炭素数1～6のアルキレン基であり、 s 、 s' および s'' は、いずれも1～4の整数である。)

で示されるいずれかの基である。

インデノナフトピランC：



式（６）において、

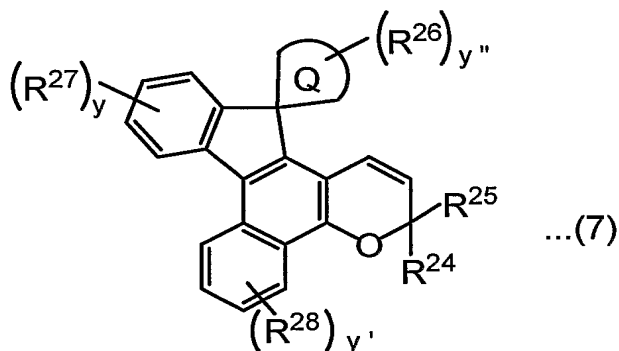
R^{18} 、 R^{19} は、前記式（１）における R^3 および R^4 と同義であり、

R^{20} 、 R^{21} は、それぞれ、アルキル基、水酸基或いはアルコキシル基であり、

R^{22} および R^{23} は、前記式（１）における R^1 と同義であり、

x および x' は、各々、０～２の整数である。

インデノナフトピランD：



式（７）において、

R^{24} 、 R^{25} は、前記式（１）における R^3 および R^4 と同義であり、

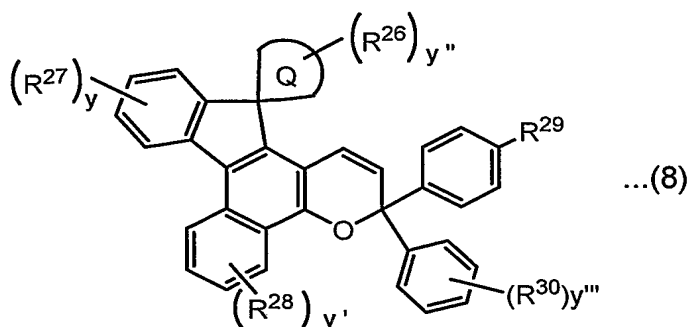
R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は、前記式（１）における R^1 と同義であり、

環Qは、脂肪族炭化水素環基であり、

y 、 y' および y'' は、各々、０～２の整数である。

本発明において最も好適に使用されるインデノナフトピラン化合物は、上記のA～Dのインデノナフトピランの中でも、式（１）中の基 R^3 或いは R^4 に相当す

る基が、置換或いは非置換のアミノ基を含有しているものであり、例えば下記式で表されるインデノナフトピラン（８）が最も好適である。



（８）式における R^{26} 、 R^{27} および R^{28} 、環 Q 、 y 、 y' および y'' は式（７）で定義したものと同義であり、 R^{29} は、ジアルキルアミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子が上記フェニル基に結合している置換もしくは非置換の複素環基であり、 R^{30} は前記（１）式の R^1 で定義したものと同義であり、 y''' は、０～２の整数である。

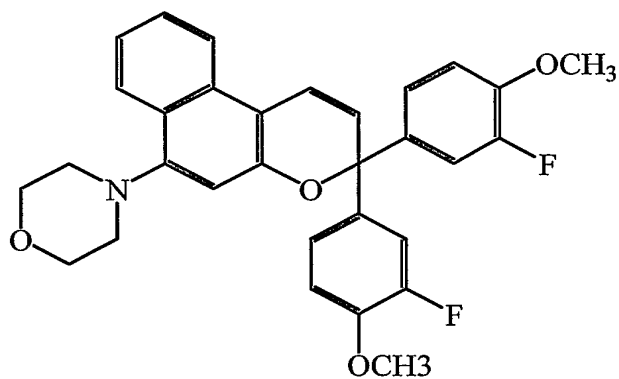
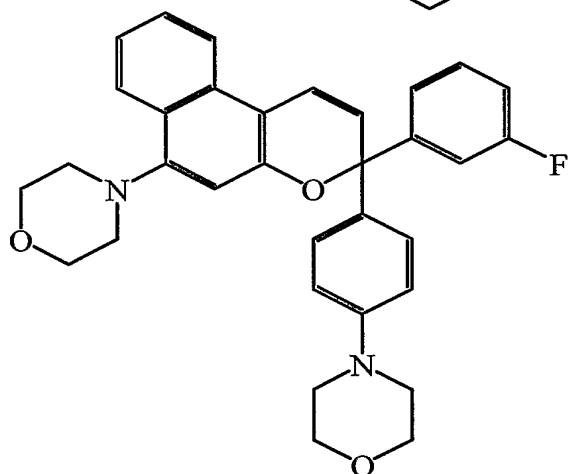
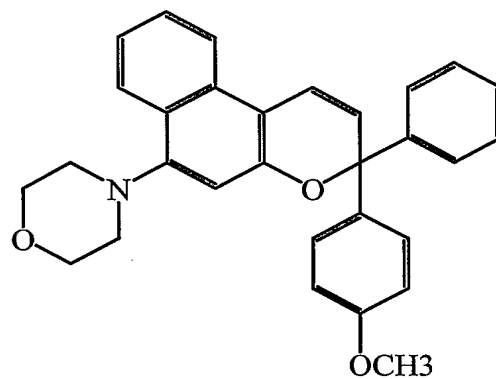
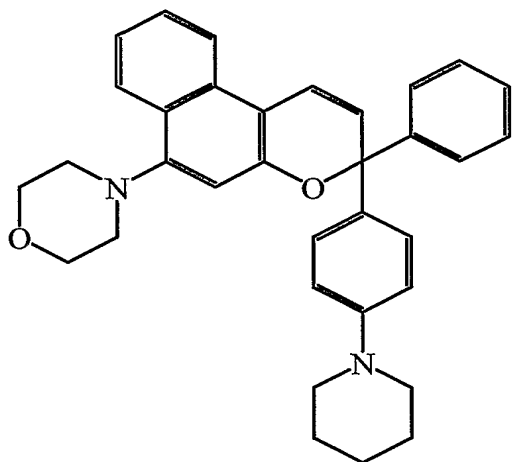
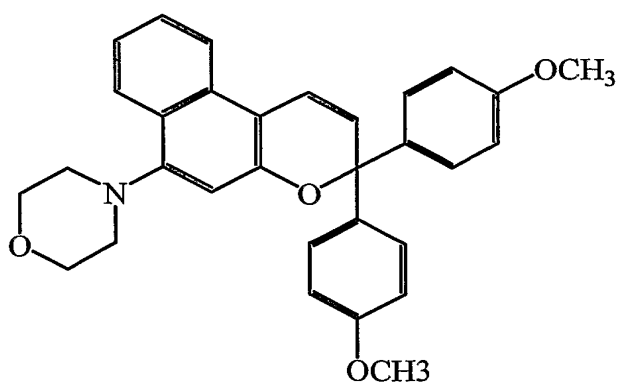
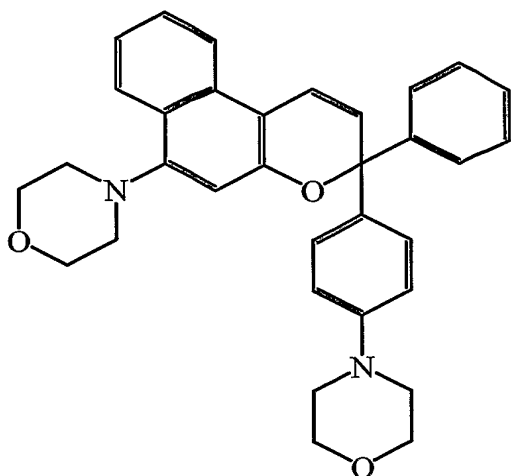
フォトクロミック層２０２におけるインデノナフトピラン化合物の含有量は、良好な発色濃度及び耐久性が得られるという観点から０．１～２０質量％の範囲であるのが好適である。また、より耐久性を良く且つ初期着色を低減させるためには、この含有量は１～１０質量％の範囲であるのが特に好ましい。

また、フォトクロミック層２０２には、フォトクロミックレンズの色調をグレー及びブラウン等の中間色に調整する等の理由から、前記インデノナフトピラン化合物に加えて、他のフォトクロミック化合物が分散されていてもよい。このような他のフォトクロミック化合物としては、例えばフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等の公知のフォトクロミック化合物を、目的とする発色色調に応じて１種単独で或いは２種以上の組み合わせで、上記インデノナフトピラン化合物と併用することができる。

上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物およびクロメン化合物としては、例えば特開平２－２８１５４号公報、特開昭６２－２８８８３０号公報、ＷＯ９４／２２８５０号明細書、ＷＯ９６／１４５９６号明細書などに記載されている化合物が使用できる。また、特開２００１－１１４７７５号、特開２００１－０３１６７０号、

特開 2001-011067 号、特開 2001-011066 号、特開 2000-347346 号、特開 2000-344762 号、特開 2000-344761 号、特開 2000-327676 号、特開 2000-327675 号、特開 2000-256347 号、特開 2000-229976 号、特開 2000-229975 号、特開 2000-229974 号、特開 2000-229973 号、特開 2000-229972 号、特開 2000-219687 号、特開 2000-219686 号、特開 2000-219685 号、特開平 11-322739 号、特開平 11-286484 号、特開平 11-279171 号、特開平 10-298176 号、特開平 09-218301 号、特開平 09-124645 号、特開平 08-295690 号、特開平 08-176139 号、特開平 08-157467 号等に記載されたフォトクロミック化合物も使用することができる。

本発明においては、インデノナフトピラン化合物と併用する各種のフォトクロミック化合物の中でも、フォトクロミック特性の耐久性向上の効果が高く、さらに発色濃度および退色速度が良好であり、インデノナフトピラン化合物の優れた特性を損なわないという点から、クロメン化合物が好適である。このようなクロメン化合物の具体例としては、国際公開 94/22850 号パンフレット、国際公開 98/45281 号パンフレット、米国特許 5,932,725 号、米国特許 6,525,194 号等を挙げることができるが、最も好適なクロメン化合物としては、下記で示されるクロメン化合物を例示できる。



これらの他のフォトクロミック化合物は、一般に、前述したインデノナフトピラン化合物の優れた特性を損なわない程度の量で使用されるべきであり、一般に、フォトクロミック層 202 中の含有量を、インデノナフトピラン化合物の 75 質量%以下とすることが好ましい。

本発明において、上述したフォトクロミック層 202 は、それ自体公知の含浸法或いはコーティング法によって光学基板 201 の表面に形成することができる。

含浸法では、前述したフォトクロミック化合物（インデノナフトピラン化合物）をバインダーとなる樹脂とともに所定の有機溶媒に溶解乃至分散させたコート液を調製し、このコート液中に光学基板 201 を浸漬することによりコート液の膜を形成し、次いで乾燥することによりフォトクロミック層 202 が形成され、例えば、米国特許第 5739243 号明細書に開示されている含浸法が好適に採用される。一方、コーティング法では、フォトクロミック化合物及び重合性単量体を含む硬化性組成物からなるそれ自体公知のコーティング剤を、前述した光学基板 201 の表面（必要により前述した表面処理が行われている）に塗布して重合硬化させることにより、フォトクロミック層 202 が形成される。特に、コーティング剤としては、例えば国際公開第 03/011967 号パンフレットに開示されている硬化性組成物からなるものが好適である。本発明においては、既に述べた通り、光学基板 201 に対する制約が少ないなどの点で、コーティング法によりフォトクロミック層 202 を形成することが好ましい。

尚、コーティング法によりフォトクロミック層 202 を形成する場合、コーティング剤（硬化性組成物）中のフォトクロミック化合物、特にインデノナフトピラン化合物は、硬化により形成されるフォトクロミック層 202 中の含有量が前述した範囲となるような量で配合され、また、フォトクロミック層 202 の厚みを前述した範囲（30～50 μm ）に調整し得るように、コーティング剤の粘度（20℃）は 20～1000 cP、特に 50～500 cP の範囲にあるのがよい。さらに、コーティング剤中の重合性単量体としては、種々のラジカル重合性単量体を使用することができるが、少なくともその一部として、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ系モノマーや、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどの分子内にシラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するシリル系モノマーを用いることが、光学基板 201 に対する密着性を向上させるという点で好適である。

また、上記のコーティング剤中には、重合硬化形態に応じて、種々の過酸化物やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤やベンゾインメチルエーテルなどの光重

合開始剤が配合され、さらに、フोटクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や密着性向上のために、或いは色調調整のために、硬化触媒、界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、可塑剤等の添加剤を添加されていてもよい。

前記ラジカル重合性単量体として特に本発明の耐久性向上効果が顕著に現れること及びフोटクロミック特性及びフोटクロミック樹脂層の密着性が良好であるとの観点から好適に用いられる配合例を例示すると、

全ラジカル重合性単量体 100 重量部に対して、

- A) エポキシ系モノマーまたはノ及びシリル系モノマーが、0.1～30 重量部
- B) ラジカル重合性基を 3 つ以上有する単量体を少なくとも 5 重量部含んでなる、中硬度又は高硬度モノマーが 5～65 重量部、
- C) 低硬度モノマーが 5～90 重量部配合されていることが特に好ましい。

ここで、B) 及び C) の、高、中及び低高度モノマーとは、単独重合体の L スケールロックウェル硬度が 60 以上、特に 65～130 を示すものを高硬度モノマーとして分類でき、単独重合体の L スケールロックウェル硬度が 40 以下を示すものが低硬度モノマーである。更に単独硬化体の L スケールロックウェル硬度が 40 を超え 60 未満を示すモノマーが中硬度モノマーと定義できる。高硬度モノマーは、硬化後の硬化体の耐溶剤性、硬度、耐熱性等を向上させる効果を有し、低硬度モノマーは、硬化体を強靱なものとしまたフोटクロミック化合物の退色速度を向上させる効果を有し、更に必要に応じて中硬度モノマーを組み合わせることで、本発明の耐久性向上効果に優れ且つフोटクロミック特性、強度に優れたフोटクロミック樹脂を与える。

ここで、L スケールロックウェル硬度とは、JIS-B 7726 に従って測定される硬度を意味する。各モノマーの単独重合体について該測定を行うことにより上記硬度の条件を満足するかどうかを簡単に判断することができる。具体的には、モノマーを重合させて厚さ 2 mm の硬化体を得、これを 25℃の室内で 1 日保持した後にロックウェル硬度計を用いて、L スケールロックウェル硬度を測定することにより容易に確認することができる。なお、上記 L スケールロックウェ

ル硬度の測定に供する重合体は、仕込んだ単量体の有す重合性基の90%以上が重合する条件で注型重合して得たものである。このような条件で重合された硬化体のレスケールロックウェル硬度は、ほぼ一定の値として測定される。

前記高硬度モノマー、低硬度モノマー及び中硬度モノマーとしては、夫々前記特許文献国際公開第03/011967号に開示されているフォトクロミックコーティング剤で使用されている高硬度モノマー、低硬度モノマー及び中硬度モノマーと同じものが使用できる。

エポキシ系モノマー或いはシリル系モノマーは、基材、プライマー層或いはハードコート層等のその他の構成要素との密着性向上成分として働くが、密着性を更に向上させる目的で、アミン化合物からなる硬化触媒を用いるのが特に好適である。硬化触媒の配合量は、ラジカル重合性単量体100重量部に対してさらには1～10重量部の範囲であるのが好適である。

このようなコーティング剤は、コーティング法によりフォトクロミックレンズを製造する場合に好適なコーティング剤として、本発明者等が提案したもの（国際公開第03/011967号パンフレット、特願2002-354291及び特願2002-372835号）に詳述されている。

[金属酸化物薄膜300]

金属酸化物薄膜300は、フォトクロミック層202への酸素透過を遮断するために形成するものであり、その厚みは0.01～10 μ mの範囲にある。この範囲よりも小さい膜厚のときには酸素に対するバリアー性が低下し、フォトクロミック耐久性を向上させることが困難となり、膜厚がこの範囲よりも大きいときには、この薄膜300にクラックなどの外観不良が生じやすくなる。

このような金属薄膜300は、透明性が確保されている限り、種々の金属酸化物から形成されていてよい。例えば、この金属酸化物薄膜300は、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄、或いはこれらの酸化物成分を含む複合金属酸化物等から形成される。これらの中でも、着色を有さないという点から、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ及び酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属酸化物や、

酸化チタン／酸化ジルコニウム／酸化スズ系複合金属酸化物、酸化チタン／酸化ジルコニウム／酸化珪素系複合金属酸化物等が好適であり、太陽光の暴露による耐久性を向上させる効果が高いという観点から、酸化珪素、酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも１種から形成されている薄膜が特に好適であり、酸化珪素からなる薄膜が最も好適である。また、この薄膜３００は、通常は、単層構造であるが、厚みが前述した範囲内である限り、３層以下の積層構造として形成されていてもよい。従って、このような金属酸化物薄膜３００は、先にも述べたように、５層以上の積層構造を有する反射防止膜とは明確に異なり、反射防止膜よりも簡単に形成でき、コスト面で有利である。

上記の金属酸化物薄膜の作製方法としては、特に限定されないが、公知の方法の内、化学蒸着法（ＣＶＤ）、物理蒸着法（ＰＶＤ）、真空蒸着法などの蒸着法；スパッタ法；熱気相成長法；光気相成長法；ドライエッチング法；などが挙げられる。これらの中でも、光学基板の耐熱温度よりも低温で成膜しやすいという観点より、蒸着法が最も好適に用いることができ、このような蒸着法により金属酸化物薄膜３００を形成する場合において、その厚みは、好ましくは０．０１乃至１μm、特に好ましくは０．０１乃至０．５μmの範囲にあるのがよい。さらに、金属酸化物薄層３００を酸化珪素で形成する場合には、以下の転化法を好適に採用することができる。

この転化法は、予め酸化珪素の前駆体であるポリシラザンの薄膜をフォトリソミック層上に形成し、このポリシラザンを酸化珪素に転化することにより酸化珪素薄膜３００を作製するものであり、蒸着法のように格別の装置を使用することなく、簡便に酸化珪素薄膜を作製できるため、工業的に極めて有用である。

ポリシラザンの薄膜は、ポリシラザンを含む塗布液を光学基板２０１の表面に形成されているフォトリソミック層２０２上に塗布し、必要により乾燥することにより容易に作製することができる。

酸化珪素の前駆体として用いるポリシラザンは、分子内に下記式：



式中、Rは、水素原子又は有機基である、

で表される構成単位を複数有する化合物(ポリマーを含む)であり、分子内に複数

存在する上記の基Rは、互いに異なっているいてもよい。本発明において好適に使用されるポリシラザンとしては、ペルヒドロポリシラザン（前記の基Rがすべて水素原子であり、且つ有機基を含有していないタイプのポリシラザン）；ケイ素原子に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基などの炭化水素基が結合しているタイプのポリシラザン；アルコキシ基などの加水分解性基がケイ素原子に結合しているタイプのポリシラザン；窒素原子に結合している前記の基Rがアルキル基などの有機基であるタイプのポリシラザン；などを例示することができる。尚、ケイ素原子に結合している上記の炭化水素基は、その水素原子の少なくとも一部が、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アミノ基などの置換基で置換されていてもよい。本発明において、最も好適なポリシラザンは、ポリシロキサン（シリカ）への転化が容易であること、および転化後の被膜の緻密さの点で、ペルヒドロポリシラザンである。

これらのポリシラザンは、通常、上記の構成単位の連なりであるシラザン鎖が、直鎖状、環状もしくは架橋構造となった重合体であり、その数平均分子量が、200～5万であるものが好ましい。数平均分子量が200未満では、酸化珪素（ポリシロキサン）への転化により形成される被膜が不均一となりやすく、また数平均分子量が5万以上では、溶剤に溶解しにくくなったり、或いは塗布液の粘度が高くなりすぎるため、好ましくない。

また、ポリシラザンの分子量が低く、低粘度であれば、ポリシラザンのみを塗布液として使用することができるが、一般的には、均一な塗膜を形成し得るなどの塗布性の観点から、ポリシラザンを溶剤で希釈した溶液を塗布液として用いることが好ましい。希釈溶剤としては、活性水素原子を持たずポリシラザンと反応しない溶媒なら何ら制限なく公知の溶媒を用いることができ、例えば、ペンタン、ペプタン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ターペン、ソルベッソ等の炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；イソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸-n-プロピル、ジエチレングリコールモノアセテート等のエステル類；などが好適に使用される。溶剤でポリシラザンを希釈した塗布液のポリシラザン濃度は、ポリシラザ

ンの数平均分子量や目的とする珪素酸化物薄層の厚みに応じて、適宜の粘度となるように設定されるが、一般には、塗布液中のポリシラザン濃度が0.1～30質量%、特に1～20質量%の範囲であるのがよい。このようなポリシラザン塗布液は、例えば、クラリアントジャパン（株）よりアクアミカの名称で市販されており、そのグレード名がNL110A、NL120A、NL150A、NP110、NP140、SP140、UP140などのものが好適に使用される。

また、このような塗布液には、以下に述べるポリシラザンからの酸化珪素への転化を低温で実施するために、転化触媒が配合されていることが好ましく、該触媒としては、金、パラジウム、銀、白金、ニッケルなどの金属微粒子、或いはそのカルボン酸錯体を例示することができる。このような転化触媒は、通常、ポリシラザン100質量部当り、0.01乃至5質量部の量で使用される。さらに、ポリシラザンからの酸化珪素への転化をより低温で且つ迅速に実施するために転化促進剤を塗布液に配合することもできる。このような転化促進剤としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等のアルキルアミン、ペリジン、ピリミジン、ピリタジン、DBU（1，8-ジアザビシクロ〔5，4，0〕7-ウンデセン）、DBN（1，5-ジアザビシクロ〔4，3，0〕5-ノネン）等のアミン類を例示することができる。このような転化促進剤は、一般に、ポリシラザン100質量部当り、0.01乃至5質量部の量で使用される。

上記の塗布液は、スピンコート、ディッピング等の方法によりフォトリソミック層202上に塗布され、必要により乾燥して溶媒を除去することにより、ポリシラザン薄層が形成される。この薄層中のポリシラザン含量は、固形分当り、90質量%以上、好ましくは95質量%以上、最も好適には98質量%以上の範囲が好ましく、前述した転化触媒や転化促進剤は、このようなポリシラザン含量を確保できる程度の量で使用するのがよい。また、塗布液の厚み等は、最終的に得られる酸化珪素膜の厚みが前述した範囲となるように設定される。

上記のようにして形成されたポリシラザン薄層を転化処理に付することにより、目的とする酸化珪素膜が得られる。

即ち、この転化処理は、前述したシラザン単位（Si-NR-Si）をシロキ

サン単位 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) に転化するものであり、加熱処理及び／又は加湿処理により行われ、シラザン単位が酸素又は水と反応してシロキサン単位に転化するものである。また、このような転化処理は、フォトクロミック層 201 や光学基板 201 の耐熱性に限界があるため、その処理温度は制限され、例えば、加熱温度が 130°C 以下、又は 120°C 以下とするのがよい。(このような低温下での加熱により転化処理を行うため、前述した転化触媒や転化促進剤が使用される。)

本発明において、好適な転化処理は、用いる触媒によっても異なるが、一般的には、 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ で 1 時間～2 時間、大気中で加熱処理を行うか、或いは温度 $50\sim 95^{\circ}\text{C}$ 及び湿度 $80\%\sim 100\%$ の加湿雰囲気中に $1\sim 48$ 時間、ポリシラザン薄層を保持することにより行われる。また、上記のような加熱処理に続いて、加湿処理を行うこともできる。

このようにして、ポリシラザンを酸化珪素 (ポリシロキサン) に転化することにより、目的とする酸化珪素膜を形成することができる。この場合、形成される酸化珪素膜の酸素遮断機能に悪影響を与えない限り、未反応のシラザン単位が残存していてもよく、例えばポリシラザンに含まれていたシラザン単位の 20 モル%以下、特に 10 モル%以下、最も好適には 5 モル%以下の量でシラザン単位が残存してよい。また、酸化珪素膜中のシロキサン結合の一部は開裂して $\text{Si}-\text{OH}$ 結合の状態で存在していてもよい。

このような転化法により酸化珪素膜を形成した場合、一般的に、その厚みは、 $0.02\sim 10\mu\text{m}$ 、特に $0.02\sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、転化法により酸化珪素膜を形成する場合には、該酸化珪素膜 (もしくはポリシラザン薄膜) との密着性を高めるため、前述した光学基板 201 と同様、フォトクロミック層 202 について表面処理を行っておくことが好ましい。

[緩衝層 600]

本発明においては、上述した金属酸化物薄膜 300 を直接フォトクロミック層 202 上に設けることもできるが、図 1 に示すように緩衝層 600 を介して設けることもできる。特に金属酸化物薄膜 300 を蒸着法により形成するときに、この緩衝層 600 を設けることが好ましい。即ち、前述したインデノナフトピラン

化合物は、優れたフォトクロミック性を有するフォトクロミック化合物であるが、このようなフォトクロミック化合物を分散させたフォトクロミック層202の上に、直接、金属酸化物薄膜300を蒸着法により形成すると、フォトクロミック性の応答速度が低下するという現象が生じる。このような現象は、前述したインデノナフトピランA～Dを用いた場合に顕著であり、特に式(1)中の基 R^3 或いは R^4 に相当する基がアミノ基を含有しているインデノナフトピランでは、応答速度の低下傾向は最も大きい。これらのインデノナフトピランでは、分子の自由度が、蒸着によって密に形成された金属酸化物薄膜300によって大きく制限されてしまい、この結果として、フォトクロミック応答速度が大きく低下してしまうのである。しかるに、フォトクロミック層202と金属酸化物薄膜300との間に緩衝層600を介在させることにより、上記のフォトクロミック化合物の自由度が金属酸化物薄膜300によって制限されず、応答速度の低下を有効に回避することが可能となる。

従って、このような緩衝層600の厚みは、0.1～20 μm の範囲内とすべきである。この厚みが0.1 μm よりも薄いと、フォトクロミック化合物に適度な自由度を与えることができず、金属酸化物薄膜300による応答速度の低下を免れず、一方、この厚みが20 μm を越えると、クラック等の欠陥を生じ易くなってしまい、また応答速度の低下を抑制する効果が増大するわけでもない。

本発明において、このような緩衝層600は、プライマー層や無機微粒子分散層とすることができ、総厚みが上述した範囲内である限り、プライマー層と無機微粒子分散層との積層構造を緩衝層600とすることもでき、例えば、図1に示されているように、プライマー層400の上に無機微粒子分散層500を形成し、或いは、このような無機微粒子分散層500の上にさらにプライマー層400を設けた積層構造を緩衝層600として機能させることもできる。

このような緩衝層600として機能するプライマー層400は、密着性向上や耐衝撃性向上を目的とする公知のプライマーを用いて形成されるものであり、例えばエポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂等のプライマーを含む塗布液を使用し、スピンコーティングやディッピングにより塗布し、加熱することにより形成することができる。このようなプライマー層400の厚みは、通常1

～5 μ m程度である。

また、緩衝層600として機能する無機粒子分散層500は、無機粒子をバインダー樹脂に分散させたものであり、無機粒子が分散されているため、特に蒸着により形成される金属酸化物薄膜300に対する密着性が高いという特性を有している。このような無機粒子分散層500は、例えばシリコーン系コーティング剤のように、無機化合物のコロイド粒子とバインダーとなる加水分解可能な有機ケイ素化合物またはその加水分解物とを主成分とするコーティング剤を塗布し、硬化させることにより形成することができる。

上記コーティング剤における無機化合物のコロイド粒子としては、酸化珪素、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン等の金属酸化物、及びこれら金属酸化物を含む複合酸化物を挙げることができ、該コーティング剤中に、固形分換算で20乃至70質量%、特に30乃至60質量%の範囲で含有させるのがよい。このコロイド粒子含量が上記範囲よりも多いと、無機粒子分散層500とフォトリソミック層202やプライマー層400との密着性が低下する傾向があり、場合によっては、フォトリソミック層202上に直接無機粒子分散層500を形成したとき、緩衝層としての機能が低下し、フォトリソミック化合物の応答性低下防止機能が損なわれてしまうこともある。

また、加水分解可能な有機ケイ素化合物またはその加水分解物としては、一般にシランカップリング剤として使用されているものが好適に使用される。このような有機ケイ素化合物の具体例としては、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン、アリルトリアルコキシシラン、 γ -グリシドオキシプロピルトリアルコキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアルコキシシラン、 γ -アミノプロピルトリアルコキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラアセトキシシラン等を例示することができる。このような有機ケイ素化合物またはその加水分解物からなるバインダーは、固形分換算で30乃至80質量%となる程度の量でコーティング剤中に配合されているのがよい。

また、上記のシリコーン系コーティング剤には、前述したもの以外に、他の添

加剤、例えば、酸、レベリング剤、硬化触媒を含有していてもよく、さらに有機溶媒を含有していてもよい。

酸は、バインダーとなる有機ケイ素化合物の加水分解及び縮合を促進させるために使用されるものであり、塩酸等の鉱酸が好適に使用される。このような酸は、一般に、有機ケイ素化合物 1 モルに対して 1 ～ 10 ミリモルの量で使用される。

有機溶媒は、コーティング剤の粘度を調整して塗布性を高めるために使用され、或いは前述したコロイド粒子の分散媒(ゾル)として使用されるものであり、メタノール、イソプロパノール、*t*-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジオキサンが好適に使用できる。このような有機溶媒のコーティング剤中含量は、一般に、40～90重量%である。

レベリング剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を挙げることができる。このようなレベリング剤の含有量は、コーティング剤当り 0.01～3質量%程度である。

また、硬化触媒は、加水分解された有機ケイ素化合物の重縮合を促進して硬化させるものであり、過塩素酸、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸マグネシウム等の過塩素酸類、Cu(II)、Zn(II)、Co(II)、Ni(II)、Be(II)、Ce(III)、Ta(III)、Ti(III)、Mn(III)、La(III)、Cr(III)、V(III)、Co(III)、Fe(III)、Al(III)、Ce(IV)、Zr(IV)、V(IV)等を中心原子とするアセチルアセトナート；アミン、グリシン等のアミノ酸；ルイス酸；有機金属塩；等が好適に使用される。これらの硬化触媒は、固形分当り、0.1～3重量%の量でコーティング剤中に添加される。

このような無機粒子分散層 500 の厚みは、通常 1～5 μm である。

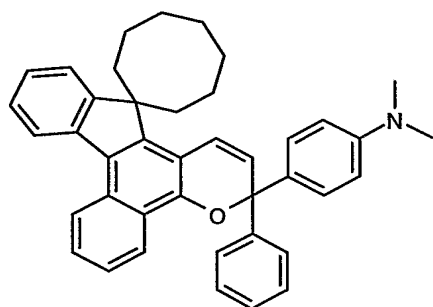
尚、上述した無機粒子分散層 500 には、所謂プラスチックレンズ等の表面に設けられるハードコート膜を形成するためのコーティング剤を用いて形成するこ

ともできるが、ハードコート膜として設けられるものではないため、コーティング剤中の無機粒子含量は、ハードコート膜用コーティング剤のそれよりも少量であっても構わない。また、無機粒子分散層 500 がハードコート膜と同程度の無機粒子含量を有する時には、このような無機粒子分散層 500 は、必要により、ハードコート膜として金属酸化物薄膜 300 の表面に設けることができる。

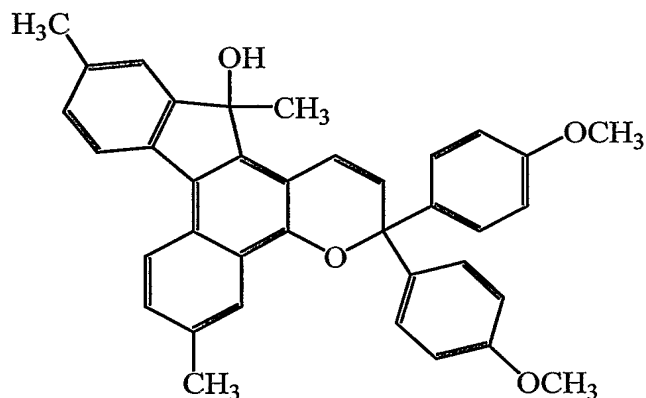
＜実施例＞

以下の実施例及び比較例において、次のフォトクロミック化合物を用いた。

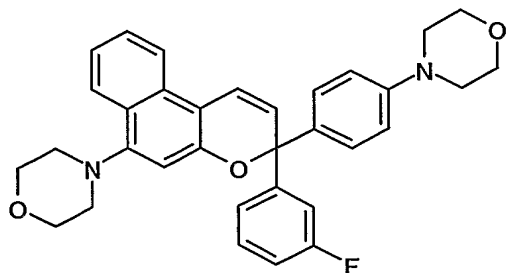
インデノナフトピラン（a）：



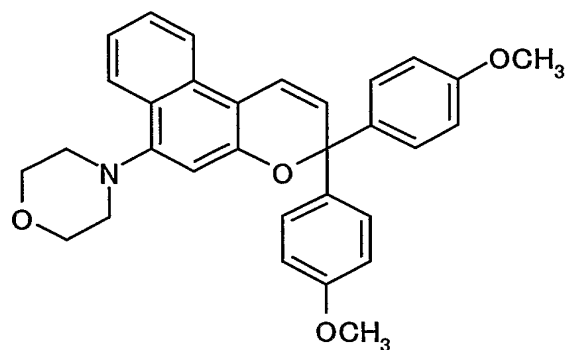
インデノナフトピラン（b）：



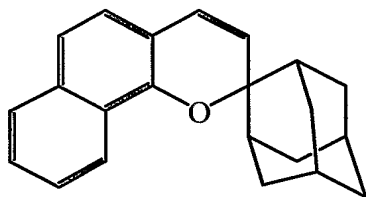
クロメン（A）：



クロメン（B）：



クロメン（C）：



また、実施例及び比較例で得られたフォトクロミック性光学物品についてのフォトクロミック特性は、以下の項目について行なった。

（１）最大吸収波長（ λ_{\max} ）：

浜松ホトニクス製キセノンランプＬ－２３８０（３００ｍＷ）を用い、エアロマスフィルター（コーニング社製）を介して、下記の照射条件で試料のフォトクロミック性光学物品に、１２０秒間光照射して発色させた。

光照射条件；

温度：２０±１℃

表面でのビーム強度

$$365\text{ nm} = 2.4\text{ mW/cm}^2$$

$$254\text{ nm} = 24\text{ }\mu\text{m/cm}^2$$

この時の最大吸収波長 (λ_{max}) を (株) 大塚電子工業製の分光光度計 (瞬間マルチチャンネルフォトディテクター MCPD1000) により求めた。なお、最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

(2) 発色濃度 (Abs.):

前記と同様に試料のフォトクロミック性光学物品に 120 秒間光照射し、その最大吸収波長 (λ_{max}) における吸光度 (ε_{120}) を測定し、さらに、光照射していない状態の該光学物品の該波長における吸光度 (ε_0) を測定し、両者の差 ($\varepsilon_{120} - \varepsilon_0$) を求めこれを発色濃度 A とした。この値が高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

(3) 耐久性:

得られたフォトクロミック性光学物品を、スガ試験器 (株) 製キセノンウェザーメーター X25 (フェードメーター) により 50 時間促進劣化させた。この促進劣化前後で、発色濃度を測定し、下記式により、残存率を求め、発色の耐久性の指標とした。

$$\text{残存率 (\%)} = (A_{50} / A_0) \times 100$$

A_0 : 促進劣化前の発色濃度

A_{50} : 促進劣化後の発色濃度

この残存率が高いほど発色の耐久性が高い。

(4) 黄色度 (イエローインデックス; YI):

上記と同様に 50 時間の劣化促進試験を行ない、劣化促進前後でのフォトクロミック性光学物品の発色前 (フォトクロミック化合物が未発色の状態) での黄色度の変化 (ΔYI) を、下記式により求めた。

$$\Delta YI = YI_{50} - YI_0$$

YI_0 : 劣化促進前の黄色度

YI_{50} : 劣化促進後の黄色度

なお、黄色度は、スガ試験機 (株) 製の色差計 (SM-4) を用いて測定した。

Y I 値が高いほど、黄色度が強く、 $\Delta Y I$ 値が大きいほど、劣化前後での黄変度が大きいことを示す。

(5) 退色速度：

前記と同様に試料のフォトクロミック性光学物品に120秒間光照射し、光照射を止めた時点から、該光学物品の最大吸収波長 (λ_{\max}) における吸光度が先に測定された発色濃度 A の半分の値になるまでの時間 ($t_{1/2}$; 分) を測定し、この時間 ($t_{1/2}$) を退色速度として評価した。この時間 ($t_{1/2}$) が短い程、フォトクロミック性が優れている。

[実施例 1]

ビスエチレングリコールジアリルカーボネート硬化体からなる2mm厚みのレンズ基材 (屈折率=1.50) を用意し、さらにプライマーとして竹林化学工業株式会社製プライマーPFR4 (湿気硬化型ウレタンプライマー) を用意した。

上記のプライマーと酢酸エチルとを9:1の重量比で混合し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌してプライマー液を調製した。このプライマー液を、スピンコーター (M I K A S A 製1H-DX2) を用い、アセトンで十分に脱脂されたレンズ基材の表面に塗布し、室温にて20分で硬化してレンズ基材の表面にプライマー層を形成した。

次いで、下記組成：

2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル) プロパン; 50重量部

ポリエチレングリコールジアクリレート (平均分子量532); 15重量部
トリメチロールプロパントリメタクリレート; 15重量部

ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート

(ダイセルユーシービー社、EB-1830); 10重量部

グリシジルメタクリレート; 10重量部

のラジカル重合性単量体の混合物を調製した。このラジカル重合性単量体の混合物と、前述したフォトクロミック化合物を用い、下記処方により、フォトクロミック重合性組成物 (フォトクロミックコート液) を調製した。

ラジカル重合性単量体混合物； 100重量部

インデノナフトピラン（a）； 2.35重量部

クロメン（A）； 0.2重量部

クロメン（B）； 1.6重量部

重合開始剤； 0.5重量部

ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート
（安定剤）； 5重量部

γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン
（シランカップリング剤）； 7重量部

尚、上記の重合開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイドとの混合物（重量比3：1）を用いた。

上記のフォトクロミックコート液の約2 gを、前記スピナーを用いて、前記レンズ基材の表面（プライマー層表面）にスピコートした。このフォトクロミックコート液がコートされたレンズ基材に、窒素ガス雰囲気中で出力120 mW/cm²のメタルハライドランプを用いて、3分間光照射し、フォトクロミックコート液を硬化させ、さらに110℃の恒温器にて1時間加熱処理を行うことにより表面にフォトクロミック層を有する光学基材を得た。なお、得られたフォトクロミック層の膜厚は40 μ mであった。

次いで、上記のフォトクロミック層上に、（株）トクヤマ製ハードコート液TS-56H（有機シリコン系ゾル；固形分換算でのシリカ含量50質量%）をディッピングにより塗布し、120℃で2時間硬化し、1.6 μ mの厚みの無機粒子分散層を形成した。

次いで、上記の無機粒子分散層の表面に、蒸着により、0.02 μ mの厚みの酸化珪素薄膜を成膜し、フォトクロミック性光学物品を得た。この光学物品のフォトクロミック性を前述した方法にしたがって評価し、その結果を表1に示した。

[実施例2]

酸化珪素薄膜の代わりに、酸化チタン薄膜（厚み；0.02 μ m）を蒸着によ

り形成した以外は実施例 1 と同様にしてフォ トクロミック性光学物品を製造し、そのフォトクロミック特性を測定した。その 結果を表 1 に示した。

[実施例 3]

フォトクロミック化合物として、クロメン (A), (B) を使用せず、インデノナフトピラン (a) を 1.5 重量部用いた 以外は実施例 1 と同様にして表面にフォトクロミック層を有する光学基材を作製した。このフォトクロミック光学基材を使用し、酸化珪素薄膜の厚みを 0.1 μm に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてフォトクロミック性光学物品を製造し、そのフォトクロミック特性を測定した。その結果を表 1 に示した。

[実施例 4]

無機粒子分散層を形成せず、フォトクロミ ック層上に直接酸化珪素薄膜を形成した以外は実施例 3 と同様にしてフォトクロ ミック性光学物品を製造し、そのフォトクロミック特性を測定した。その結果を 表 1 に示した。

[実施例 5]

フォトクロミック化合物として、インデノ ナフトピラン (a) に変えてインデノナフトピラン (b) を 1.5 重量部用いた 以外は実施例 3 と同様にしてフォトクロミック性光学物品を製造し、そのフォト クロミック特性を測定した。その結果を表 1 に示した。

[実施例 6]

無機粒子分散層を形成せず、フォトクロミ ック層上に直接酸化珪素薄膜を形成した以外は実施例 5 と同様にしてフォトクロ ミック性光学物品を製造し、そのフォトクロミック特性を測定した。その結果を 表 1 に示した。

[比較例 1]

酸化珪素薄膜を設けなかった以外は実施例 1 と同様にしてフォトクロミック性

光学物品を製造し、そのフォトクロミック特性を測定した。その結果を表 1 に示した。

[比較例 2]

フォトクロミック化合物として、インデノナフトピラン(a)及びクロメン(B)を使用せず、クロメン(A)を1.5重量部用いた以外は実施例1と同様にして表面にフォトクロミック層を有する光学基材を作製した。このフォトクロミック光学基材を使用し、酸化珪素薄膜の厚みを0.1 μm に変更した以外は、実施例1と同様にしてフォトクロミック性光学物品を製造し、そのフォトクロミック特性を測定した。その結果を表 1 に示した。

[比較例 3]

フォトクロミック層の厚みを19 μm に変更した以外は、比較例2と同様にしてフォトクロミック性光学物品を製造し、そのフォトクロミック特性を測定した。その結果を表 1 に示した。

[比較例 4]

フォトクロミック層の厚みを19 μm に変更した以外は、実施例1と同様にしてフォトクロミック性光学物品を製造し、そのフォトクロミック特性を測定した。その結果を表 1 に示した。

[比較例 5]

実施例1で作製された表面にフォトクロミック層を有する光学基材について、フォトクロミック層上に無機微粒子分散層及び金属酸化物薄層を形成せず、そのままの状態にフォトクロミック特性を測定し、その結果を表 1 に示した。

[比較例 6]

実施例5で作製された表面にフォトクロミック層を有する光学基材について、フォトクロミック層上に無機微粒子分散層及び金属酸化物薄層を形成せず、その

ままの状態でフォトクロミック特性を測定し、その結果を表 1 に示した。

[比較例 7]

フォトクロミック化合物としてクロメン C を 1.5 重量部用いた以外は、実施例 3 と同様にしてフォトクロミック性光学物品を製造し、そのフォトクロミック特性を測定した。その結果を表 1 に示した。

表1

NO	フォトクロ化合物NO (内は添加量(重量部))		積層構造			フォトクロミックス性					
	インデノ ナフトピラ ン	クロメン	フォトクロ 層厚み (μm)	無機粒子 分散層の 厚み (μm)	金属薄膜 層 (内は厚 み(μm))	最大吸収 波長 (nm)	発色濃度 (Abs.)	退色速度 (分)	劣化前の 発色さ YI(0)	ウェザーメータ 50時間後の耐久性 発色さの上昇度 残存率 (%) $\Delta YI(YI(50)-YI(0))$	
実施例1	a(2.35)	A(0.2), B(1.6)	40	1.6	酸化珪素 (0.02)	590	0.87	1.6	3.3	74	2.3
実施例2	a(2.35)	A(0.2), B(1.6)	40	1.6	酸化チタン (0.02)	588	0.71	1.7	3.5	81	2.1
実施例3	a(1.5)	なし	40	1.6	酸化珪素 (0.1)	592	0.62	1.5	0	85	1.0
実施例4	a(1.5)	なし	40	なし	酸化珪素 (0.1)	588	0.65	3.2	0	85	1.1
実施例5	b(1.5)	なし	40	1.6	酸化珪素 (0.1)	570	0.42	4.8	-0.3	82	1.3
実施例6	b(1.5)	なし	40	なし	酸化珪素 (0.1)	570	0.45	5.3	-0.2	83	1.2
比較例1	a(2.35)	A(0.2), B(1.6)	40	1.6	なし	590	0.88	1.7	3.4	73	10.0
比較例2	なし	A(1.5)	40	1.6	酸化珪素 (0.1)	478	0.40	2.6	7.0	58	5.0
比較例3	なし	A(1.5)	19	1.6	酸化珪素 (0.1)	478	0.18	2.8	3.2	30	5.5
比較例4	a(2.35)	A(0.2), B(1.6)	19	1.6	酸化珪素 (0.02)	590	0.53	1.5	1.8	52	3.0
比較例5	a(2.35)	A(0.2), B(1.6)	40	なし	なし	590	0.90	1.7	3.2	68	11.3
比較例6	b(1.5)	なし	40	なし	なし	570	0.43	5.3	-0.3	55	9.8
比較例7	なし	O(1.5)	40	1.6	酸化珪素 (0.1)	470	0.36	11.5	4.2	42	7.2

[実施例 7]

レンズ基材として、厚み 2 mm の市販のチオウレタン系プラスチックレンズ（屈折率 = 1.60）を用意した。このレンズ基材をアセトンで十分に脱脂し、60℃の 10 重量%の水酸化ナトリウム水溶液に 10 分浸漬して、アルカリエッチングを行った。

次いで、シランカップリング剤を γ -グリシドキシプロピルメトキシシランに代えた以外は、実施例 1 とまったく同様にしてフォトクロミック重合性組成物（フォトクロミックコート液）を調製し、アルカリエッチングされた前記レンズ基材の表面にスピコートした。このフォトクロミックコート液がコートされたレンズ基材に、窒素ガス雰囲気中で出力 100 mW/cm² のメタルハライドランプを用いて、5 分間光照射し、フォトクロミックコート液を硬化させ、さらに 120℃の恒温器にて 1 時間加熱処理を行うことにより表面にフォトクロミック層を有する光学基材を得た。なお、得られたフォトクロミック層の膜厚は 30 μ m であった。

上記のフォトクロミック層を有するレンズ基材を、60℃の 10 重量%の水酸化ナトリウム水溶液に 10 分浸漬して、アルカリエッチングを行った。このレンズ基材のフォトクロミック層上に、パラジウム触媒型ポリシラザンキシレン溶液（固形分 3%、クラリアントジャパン株式会社製、商品名「NL110A」）を用いて、ディップコーティング法によりポリシラザンを塗布した。塗布後、70℃ 10 分予備硬化を行い、タックフリーにした後、120℃で 1 時間加熱処理を行い、次いで 95℃湿度 80% で 8 時間加湿処理を行い、ポリシラザン膜を酸化珪素膜（ポリシロキサン膜）に転化させ、表面に酸化珪素膜を有するフォトクロミック光学物品を得た。なお得られた酸化珪素膜の厚さは、0.04 μ m であった。

上記光学物品の外観は、透明であり、目視評価による濁り、白化は観察されなかった。フォトクロミック性の評価を、実施例 1 と同様に行い、結果を表 2 に示した。

[実施例 8]

実施例 1 と同様にして、表面にフォトクロミック層（厚み；40 μ m）を有す

る光学基材を得た。

この光学基材のフォトリソミック層上に、実施例 7 と全く同様にして、ポリシラザン膜の転化による酸化珪素膜（厚み； $0.04\mu\text{m}$ ）を形成して、表面に酸化珪素膜を有するフォトリソミック光学物品を得た。

上記光学物品の外観は、透明であり、目視評価による濁り、白化は観察されなかった。フォトリソミック性の評価を、実施例 1 と同様に行い、結果を表 2 に示した。

[実施例 9]

フォトリソミック層の厚みを $31\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面にフォトリソミック層を有する光学基材を得た。

この光学基材のフォトリソミック層上に、固形分が 5 % のパラジウム触媒型ポリシラザンキシレン溶液を用いた以外は、実施例 7 と全く同様にして、ポリシラザン膜の転化による酸化珪素膜（厚み； $0.02\mu\text{m}$ ）を形成して、表面に酸化珪素膜を有するフォトリソミック光学物品を得た。

上記光学物品の外観は、透明であり、目視評価による濁り、白化は観察されなかった。フォトリソミック性の評価を、実施例 1 と同様に行い、結果を表 2 に示した。

[実施例 10]

フォトリソミック層の厚みを $30\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面にフォトリソミック層を有する光学基材を得た。

この光学基材のフォトリソミック層上に、固形分が 10 % のパラジウム触媒型ポリシラザンキシレン溶液を用いた以外は、実施例 5 と全く同様にして、ポリシラザン膜の転化による酸化珪素膜（厚み； $0.1\mu\text{m}$ ）を形成して、表面に酸化珪素膜を有するフォトリソミック光学物品を得た。

上記光学物品の外観は、透明であり、目視評価による濁り、白化は観察されなかった。フォトリソミック性の評価を、実施例 1 と同様に行い、結果を表 2 に示した。

[実施例 11]

フォトクロミック層の厚みを $30\ \mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面にフォトクロミック層を有する光学基材を得た。

この光学基材のフォトクロミック層上に、固形分が 20% のパラジウム触媒型ポリシラザンキシレン溶液を用いた以外は、実施例 7 と全く同様にして、ポリシラザン膜の転化による酸化珪素膜（厚み； $1.0\ \mu\text{m}$ ）を形成して、表面に酸化珪素膜を有するフォトクロミック光学物品を得た。

上記光学物品の外観は、透明であり、目視評価による濁り、白化は観察されなかった。フォトクロミック性の評価を、実施例 1 と同様に行い、結果を表 2 に示した。

表2

NO	フォトクロ化合物NO ()内は添加量(重量部)		積層構造		フォトクロミックス性				
	インデノ ナフピラン	クロメン	フォトクロミク 層厚み (μm)	酸化珪素 膜厚み (μm)	最大吸収 波長 (nm)	発色濃度	劣化前の 黄色さ YI(0)	ウェザーメータ 50時間後の耐久性	
実施例7	a(2.35)	A(0.2), B(1.6)	30	0.04	590	0.82	4.2	残存率 (%)	黄色さの上昇度 $\Delta\text{YI (YI(50)-YI(0))}$
実施例8	a(2.35)	A(0.2), B(1.6)	40	0.04	590	0.88	4.5	90	2.3
実施例9	a(2.35)	A(0.2), B(1.6)	31	0.02	590	0.83	4.2	92	2.5
実施例10	a(2.35)	A(0.2), B(1.6)	30	0.1	592	0.82	4.2	88	4
実施例11	a(2.35)	A(0.2), B(1.6)	30	1.0	590	0.81	4.2	92	1.8
								93	1.3

請求の範囲

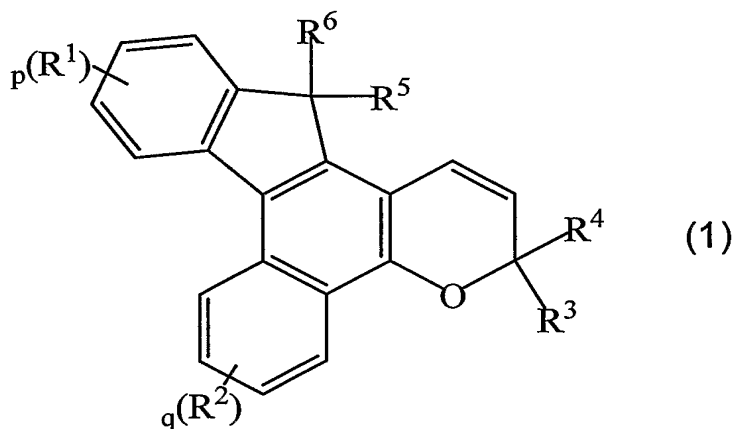
1. 少なくとも一方の表面にフォトクロミック化合物が樹脂中に分散されたフォトクロミック層が形成されている光学基板と、該フォトクロミック層上に形成された金属酸化物薄膜とからなるフォトクロミック性光学物品において、

前記フォトクロミック化合物としてインデノナフトピラン化合物が使用され、且つ前記フォトクロミック層は、 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みを有しているとともに、

前記金属酸化物薄膜は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚みを有しており、且つ単層または3層以下の多層構造を有していることを特徴とするフォトクロミック性光学物品。

2. 前記金属酸化物薄膜が、厚さ $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の緩衝層を介してフォトクロミック層上に形成されている請求の範囲1記載のフォトクロミック性光学物品。

3. インデノナフトピラン化合物が、下記一般式(1)：



で表される請求の範囲1記載のフォトクロミック性光学物品；

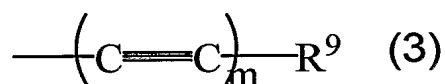
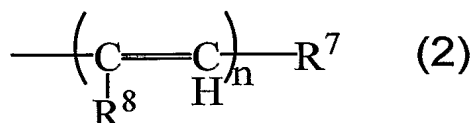
前記式(1)において、

p及びqは、0～3の整数であり；

R¹およびR²は、それぞれ、水酸基、アルキル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキ

シメチル基、ヒドロキシメチル基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子が上記インデノナフト環に結合している置換もしくは非置換の複素環基、又は前記複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり；

R^3 および R^4 は、それぞれ、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、アルキル基、下記式(2)または(3)：



で示される基であるか、或いは R^3 と R^4 とが一緒になって、脂肪族炭化水素環基もしくは芳香族炭化水素環基を構成していてもよく；

R^5 及び R^6 は、それぞれ、水素原子、水酸基、アルキル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基であるか、或いは R^5 と R^6 が一緒になって、置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素環基、またはヘテロ原子を環中に1又は2個含む置換もしくは非置換のヘテロ環基を形成しても良く、該脂肪族炭化水素環基又はヘテロ環基は、置換若しくは非置換のアリール基又は置換若しくは非置換ヘテロアリールが縮合してもよく；

前記式(2)及び(3)において、

R^7 は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、；

R^8 は、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり；

n は 1 ～ 3 の整数であり；

R⁹ は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり；

m は 1 ～ 3 の整数である。

4. 前記金属酸化物が、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄、またはこれらの酸化物成分を含む複合酸化物である請求の範囲 1 記載のフォトリソミック性光学物品。

5. 前記金属酸化物薄膜が、蒸着により形成されたものである請求の範囲 1 記載のフォトリソミック性光学物品。

6. 前記金属酸化物が酸化珪素である請求の範囲 1 記載のフォトリソミック性光学物品。

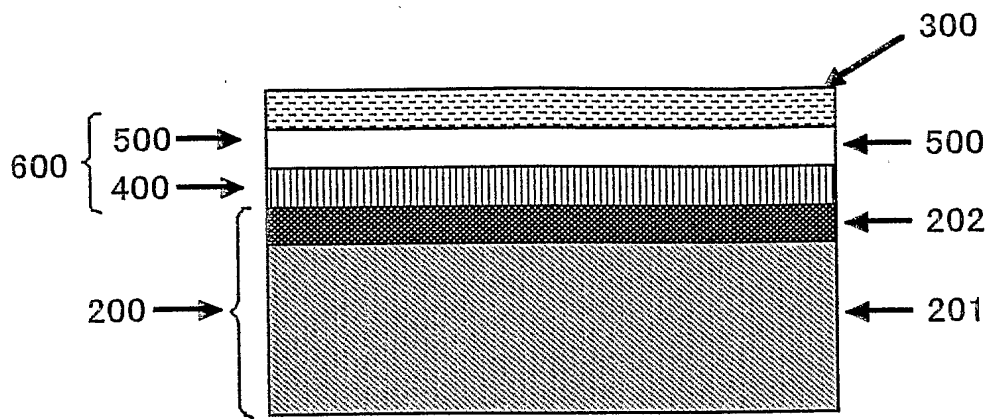
7. 前記金属酸化物薄膜が、酸化珪素膜であり、フォトリソミック層上に設けられたポリシラザン薄層中のポリシラザンを酸化珪素に転化することにより形成されたものである請求の範囲 6 に記載のフォトリソミック性光学物品。

8. 少なくとも一方の表面に、インデノナフトピラン化合物が樹脂中に分散され且つ 30 ～ 50 μm の厚みを有するフォトリソミック層が形成された光学基板を用意し、

前記フォトリソミック層上に、少なくともポリシラザンを含有する塗布液を塗布し、必要により乾燥してポリシラザン薄層を形成し、

前記薄層を形成しているポリシラザンを酸化珪素に転化させることにより、厚みが 0.01 ～ 10 μm の酸化珪素薄膜を形成することを特徴とする請求の範囲 1 記載のフォトリソミック性光学物品の製造方法。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G02C7/10, B32B9/00, 27/18, G02B1/10, 5/23, G02C7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G02C7/10, B32B9/00, 27/18, G02B1/10, 5/23, G02C7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/011967 A1 (Tokuyama Corp.), 13 February, 2003 (13.02.03), Full text; all drawings & US 2004/220292 A & EP 1433814 A1	1-8
Y	JP 2004-050108 A (Tokuyama Corp.), 19 February, 2004 (19.02.04), Par. Nos. [0060], [0068], [0070], [0076], [0078], [0084] (Family: none)	1-8
Y	JP 2003-342310 A (Tokuyama Corp.), 03 December, 2003 (03.12.03), Par. Nos. [0057], [0058], [0060], [0066], [0073] (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July, 2005 (29.07.05)

Date of mailing of the international search report

16 August, 2005 (16.08.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006002

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/099550 A1 (Tokuyama Corp.), 04 December, 2003 (04.12.03), Page 38, lines 4 to 11; page 40, line 4 to page 45, line 3; page 73, lines 14 to 20; page 74, lines 18 to 20; table 3 (Family: none)	1-8
Y	WO 2003/097765 A1 (Tokuyama Corp.), 27 November, 2003 (27.11.03), Page 35, lines 2 to 5; page 50, lines 4 to 9; page 50, lines 28 to page 51, line 9; table 7 & US 2004/173782 A1	1-8
Y	JP 2003-128713 A (Tokuyama Corp.), 08 May, 2003 (08.05.03), Par. Nos. [0074] to [0079], [0091], [0110] (Family: none)	1-8
Y	JP 10-10301 A (Nikon Corp.), 16 January, 1998 (16.01.98), Par. Nos. [0067], [0068], [0090] to [0096] & US 5914193 A	2
A	JP 9-48951 A (Tonen Corp.), 18 February, 1997 (18.02.97), Par. No. [0038] (Family: none)	7, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G02C7/10, B32B9/00, 27/18, G02B1/10, 5/23, G02C7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G02C7/10, B32B9/00, 27/18, G02B1/10, 5/23, G02C7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2003/011967 A1 (株式会社トクヤマ) 2003.02.13, 全文、全図 & US 2004/220292 A & EP1433814 A1	1-8
Y	JP 2004-050108 A (株式会社トクヤマ) 2004.02.19, 段落番号0060、0068、0070、0076、0078、0084 ファミリーなし	1-8
Y	JP 2003-342310 A (株式会社トクヤマ) 2003.12.03, 段落番号0057、0058、0060、0066、0073 ファミリーなし	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.07.2005

国際調査報告の発送日

16.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

竹村 真一郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

2V

9810

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2003/099550 A1 (株式会社トクヤマ) 2003.12.04, 第38頁4-11行、第40頁4行-第45頁3行、第73頁14-20行、第74頁18-20行、表3 ファミリーなし	1-8
Y	WO 2003/097765 A1 (株式会社トクヤマ) 2003.11.27, 第35頁2-5行、第50頁4-9行、第50頁28行-第51頁9行、表7 & US 2004/173782 A1	1-8
Y	JP 2003-128713 A (株式会社トクヤマ) 2003.05.08, 段落番号0074-0079、0091、0110 ファミリーなし	1-8
Y	JP 10-10301 A (株式会社ニコン) 1998.01.16, 段落番号0067、0068、0090-0096 & US 5914193 A	2
A	JP 9-48951 A (東燃株式会社) 1997.02.18, 段落番号0038 ファミリーなし	7、8